

論文 フライアッシュの比表面積と80℃熱水浸せき期間がジオポリマーモルタルに混入したバサルト短繊維の劣化に及ぼす影響

長田 知紘*1・前川 明弘*2・犬飼 利嗣*3・井向 日向*4

要旨：本研究では、フライアッシュの比表面積と80℃の熱水浸せき期間がバサルト短繊維の劣化に及ぼす影響について、ジオポリマーペーストのpHとバサルト短繊維補強ジオポリマーモルタルの曲げ強度試験による荷重－開口変位曲線および破断面の画像から検討した。その結果、フライアッシュの比表面積が大きいほど縮重合反応速度が速くなり比較的に短い熱水浸せき期間でpHが減少すること、80℃の熱水浸せき期間20日を経てもバサルト短繊維補強ジオポリマーモルタルにはいずれも曲げ引張の補強効果がみられ、活性フィラーをフライアッシュのみとすればジオポリマーにバサルト短繊維が適用可能となることなどの知見を得た。

キーワード：ジオポリマー、熱水浸せき、バサルト繊維、比表面積、曲げ強度、pH

1. はじめに

筆者らは、セメントの水和反応とは異なり $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成しないジオポリマー(以下、GP)の縮重合反応¹⁾に着目し、高濃度のアルカリ環境下では浸食され溶出する性質²⁾をもつ、玄武岩を溶融して抽出されたガラス質のバサルト短繊維(以下、BF)を混入したバサルト短繊維補強ジオポリマーモルタル(以下、BRGP)に関する研究に取り組んできた。マトリックスモルタルに混入したBFの劣化状況を、20日間の熱水浸せきが屋外暴露期間50年に相当する80℃熱水浸せき法^{3,4)}によって検証した結果、フライアッシュ(以下、FA)のみを活性フィラーとしたBRGPは、FAの品質が同一であっても微粉碎の有無によって、曲げ強度試験による荷重－開口変位曲線の傾きが異なること、活性フィラーとしたFAの一部を高炉スラグ微粉末に置換したBRGPは、その置換率により縮重合反応速度や生成物が異なるので、pHの減少傾向も異なることを報告⁵⁻⁷⁾している。しかし、FAの比表面積とマトリックスモルタルの縮重合反応速度やpHの関係は詳細に検討しておらず、BFの劣化を検証する上で残された課題となっている。

そこで本研究では、FAの比表面積と80℃の熱水浸せき期間がBFの劣化に及ぼす影響について、BRGPの曲げ強度特性、GPペーストのpH測定結果、およびBRGPの曲げ強度試験による荷重－開口変位曲線と破断面の画像から検討することとした。まず実験1として、加温養生したBRGPの曲げ強度特性を検証した。ついで実験2として、各種GPペーストのpHを文献⁸⁾を参考にして測定し、BFの劣化に及ぼす影響をpHの減少量や減少速度から考察した。また実験3では、80℃の熱水浸せきによるBFの劣化状

況を、BRGPの曲げ強度試験による荷重－開口変位曲線の傾きとマイクロスコープにより撮影した破断面の画像から検証した。

2. BRGPの曲げ強度特性(実験1)

2.1 実験概要

(1) 実験要因

表－1に、実験要因を示す。実験要因は、FAの比表面積、加温養生条件、および曲げ強度の試験材齢とした。

(2) 使用材料および配(調)合

表－2に、使用材料を示す。なお3章では、ペーストを試料としているので、SとBF以外を使用材料としている。また、BFの直径は13 μm ではあるが、ストランドはこれを樹脂で集束している。

表－3に、本実験で用いたFAの蛍光X線分析(以下、XRF)による化学組成を示す。また、表－2に示したFAのガラス相量は既報^{5,7)}と同様に、X線回折分析(以下、XRD)で作成した検量線から結晶鉱物(石英およびムライト)を定量し、その残分を非晶質相として算出した。算出したガラス相量は、いずれも同程度の値を示した。

表－4に、BRGPの配(調)合を示す。設計空気量は1.0%、BFの混入率はマトリックスモルタルの外割質量比で2.0%とした。なお、本報で表記するAWは、いずれもW+NSであり、NSの単位量はNS水溶液の濃度に換算すると3mol/Lである。

表－1 実験要因(実験1)

種別	比表面積 (cm ² /g)	加温養生条件	試験材齢 (日)
FA2	3470	パターンA パターンB	7, 14, 28
FA7000	7315		
FA9000	9080		

*1 岐阜工業高等専門学校 専攻科先端融合開発専攻 (学生会員)

*2 三重県工業研究所 総括研究員 博士(工学) (正会員)

*3 岐阜工業高等専門学校 建築学科教授 博士(工学) (正会員)

*4 岐阜工業高等専門学校 環境都市工学科助教 博士(工学) (正会員)

表-2 使用材料

材料名	記号	品種	備考
フライアッシュ	FA	FA2	A発電所 JISⅡ種 振動ミルによる微粉砕なし
		FA7000	A発電所 JISⅡ種 振動ミルによる微粉砕あり
		FA9000	A発電所 JISⅡ種 振動ミルによる微粉砕あり
			比表面積：3470 cm ² /g, 密度：2.34 g/cm ³ フロー値比：102 %
細骨材	S	乾燥珪砂6-1号	比表面積：7315 cm ² /g, 密度：2.61 g/cm ³ フロー値比：102 %
水	W	上水道水	比表面積：9080 cm ² /g, 密度：2.65 g/cm ³ フロー値比：99 %
アルカリ添加剤	NS	メタけい酸ナトリウム	密度：2.61 g/cm ³
パサルト短繊維	BF	チョップドストランド	繊維長：20 mm 直径13μmの単繊維をサイジング剤で集束

表-3 XRFによるFAの化学組成

種別	主な化学組成 (%)						ガラス相量 (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. loss	
FA2	58.8	22.2	5.9	3.6	1.3	2.0	64.8
FA7000	55.0	25.8	6.3	3.5	1.6	1.8	65.4
FA9000	55.0	25.8	6.4	3.6	1.6	1.9	65.6

表-4 BRGPの配(調)合

種別	AW/B (%)	S/B (%)	Air (%)	BFの混入率 (%)	BFの繊維長 (mm)	単位量 (kg/m ³)				外割 (kg)
						FA	W	S	NS	
FA2	46	60	1.0	2.0	20	958	309	575	132	39.5
FA7000						1001	323	601	137	41.2
FA9000						1007	325	604	138	41.5

*) 空気量は、配合の設計上1.0%とした

**) NSの単位量は、NS水溶液の濃度に換算して3mol/Lとなるようにした

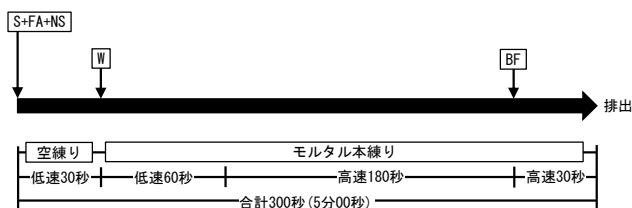


図-1 BRGPの練混ぜ方法

(3) 練混ぜおよびフロー試験

BRGPの練混ぜ方法は前報⁶⁾と同様とし、オムニミキサを用いて図-1に示す方法で行った。フロー試験は文献⁹⁾を参考にし、モルタルにBFを投入する前のフロー値(0打の自然フロー値)と、モルタルにBFを混入し練り混ぜた後のフロー値(タッピングフロー値)を測定した。なお、自然フロー試験には自然フローコーン(塩ビ製φ55×50mm)を、タッピングフロー試験にはJIS R 5201「セメントの物理試験方法(12.フロー試験)」に規定されるフローコーンを用いて測定した。目標フロー値は、文献^{9,10)}を参考にするとともに、GPモルタルは減水剤などが適用できないことも考慮し、既報^{5,6)}と同様の自然フロー値で120～220とした。

(4) 曲げ強度試験

曲げ強度試験は、JCI-S-002-2003「切欠きはりをを用いた繊維補強コンクリートの荷重-変位曲線試験」に準じスパン120mmの3点曲げ载荷とし、ひび割れ開口変位をクリップゲージで測定した。供試体の寸法は40×40×160mmとし、JIS R 5201「セメントの物理試験方法(11.5.3.成形)」に準じ、1条件につき3体作製した。また、供試体

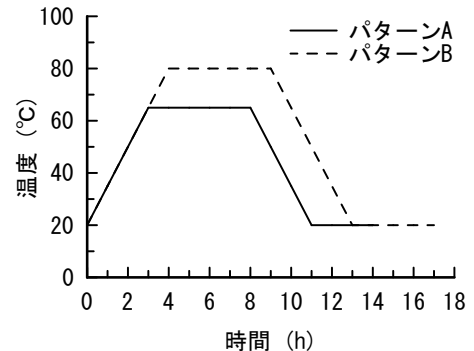


図-2 加温養生条件

表-5 フロー値の測定結果と材齢28日圧縮強度

種別	自然フロー値	タッピングフロー値	材齢28日圧縮強度(N/mm ²)	
			パターンA	パターンB
FA2	124	156	23.2	27.4
FA7000	123	154	30.4	39.1
FA9000	121	157	30.6	36.6

はコンクリートの二次製品を想定し、練混ぜ終了後、型枠に詰めて3時間前養生した後、図-2に示す加温養生を行った。加温養生終了後BRGPを脱型し、所定の材齢まで20°Cの封緘養生を行った。なお、加温養生では、水を注いだコンテナボックス内にBRGPを詰めた型枠を配置し、ボックス内が常に湿潤状態となるようにした。

2.2 実験結果および考察

表-5に、フロー値の測定結果と加温養生条件別の材齢28日圧縮強度を示す。材齢28日圧縮強度は、参考値として表中に示した。表から分かるように、自然フロー値は、いずれも目標値を得た。

図-3にパターンAの荷重-開口変位曲線を、図-4にパターンBの荷重-開口変位曲線を示す。なお、本実験における荷重-開口変位曲線は、JCI-S-002-2003「切欠きはりをを用いた繊維補強コンクリートの荷重-変位曲線試験」に準じ、3体の供試体の平均値とした。

両図から分かるように、FA2には加温養生条件による差はみられない。しかし、FA7000とFA9000にはその差がみられ、パターンBではAと比較して最大荷重が大きくなる傾向にあり、表-5に示した材齢28日圧縮強度と同様の傾向を示している。これは、最高温度が高くなるとBRGPの強度が大きくなることを示唆している。また、荷重-開口変位曲線の最大荷重前後の傾きは、いずれのBRGP

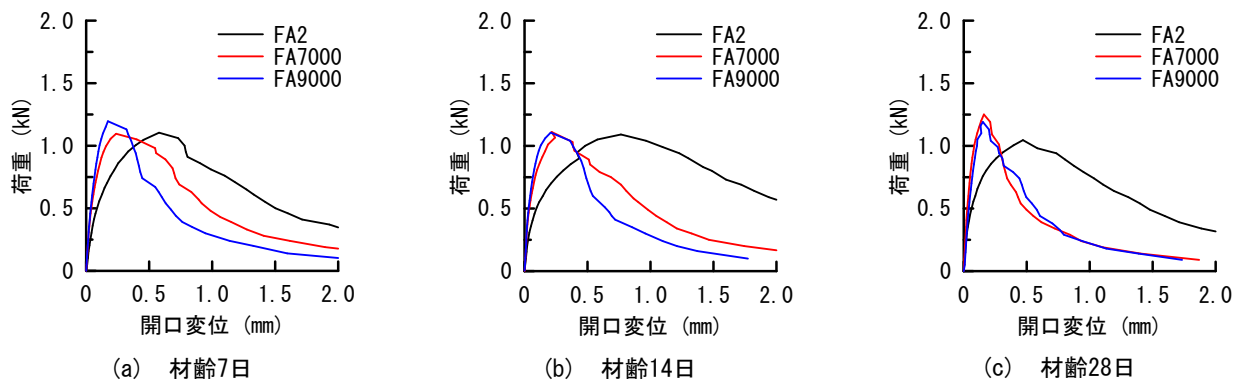


図-3 パターンAの荷重-開口変位曲線

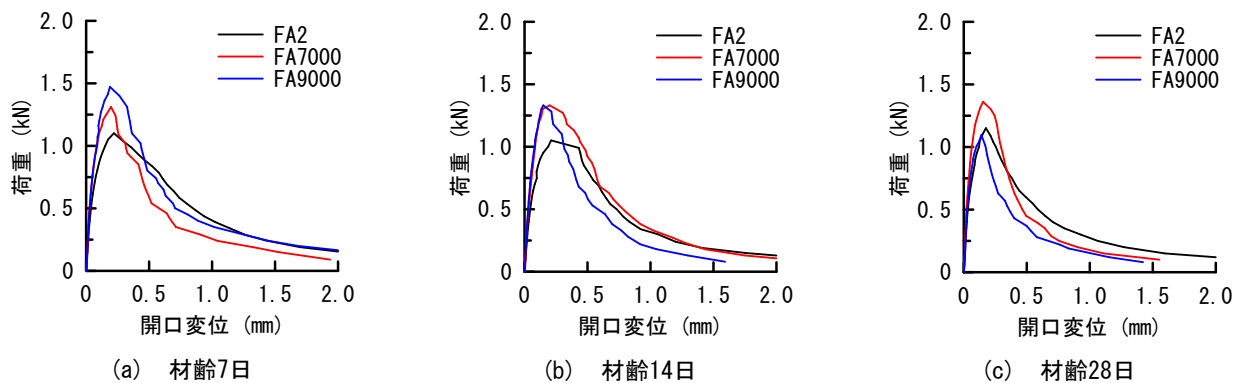


図-4 パターンBの荷重-開口変位曲線

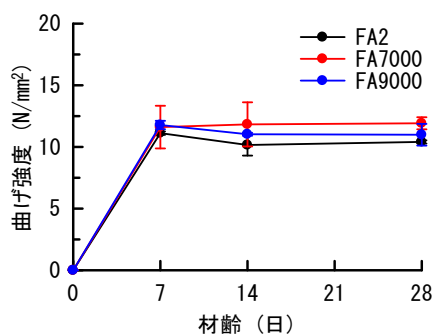


図-5 パターンAの曲げ強度と材齢の関係

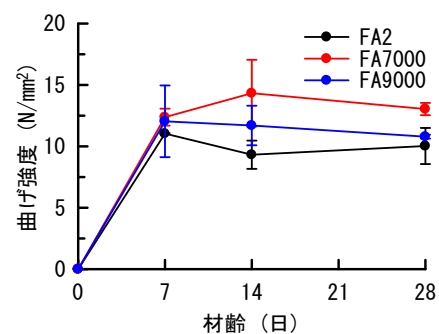


図-6 パターンBの曲げ強度と材齢の関係

も材齢に関わらずパターンAよりBのほうが大きくなっている。これには、縮重合反応速度の違いによるBFの劣化の影響が考えられるが、パターンBであっても最大荷重以降の荷重と開口変位の関係は直線的に減少することなく、BFによるじん性のある曲げ引張の補強効果がみられる。一方、比表面積に着目してみると、パターンAではFA2の荷重-開口変位曲線の最大荷重前後の傾きはFA7000やFA9000と比較して大きく異なっている。比表面積に関わらず同様の傾向を示したパターンBの荷重-開口変位曲線と表-5に示した材齢28日圧縮強度試験結果を踏まえると、パターンAに示したFA2はFA7000やFA9000と比較してマトリックスモルタルの付着力が小さくなると考えられ、その荷重-開口変位曲線にはBFの引き抜けによる影響が多分に含まれていると推察される。

図-5にパターンAの曲げ強度と材齢の関係を、図-6

にパターンBの曲げ強度と材齢の関係を示す。両図から分かるようにばらつきはあるが、BRGPの曲げ強度は加温養生条件に関わらず材齢14日以降はほぼ一定の値を示している。また、材齢28日の曲げ強度はいずれも10～13N/mm²に収束しており、曲げ強度に及ぼす加温養生条件の影響は小さいことが示唆される。したがって実験2以降では、加温養生時間が短く経済的であるパターンAを加温養生条件とする。

一方、FAの比表面積に着目してみると、材齢28日の曲げ強度はいずれもFAを微粉砕すると大きくなる傾向にはある。しかし、FA9000の曲げ強度はFA7000を下回っている。また、パターンAではFAの微粉砕による曲げ強度の増進は小さい。したがって本実験結果の範囲では、微粉砕によるFAの比表面積を7000cm²/g程度に留めれば、比表面積にともなって曲げ強度も大きくなると考えられ

表-6 試料要因(実験2)

種別	比表面積 (cm ² /g)	80℃熱水浸せき期間 (日)
FA2	3470	0, 5, 10, 20
FA7000	7315	
FA9000	9080	

表-7 GPペーストの配(調)合(実験2)

種別	W/B (%)	Air (%)	単位置量 (kg/m ³)		
			FA	W	NS
FA2	46.0	1.0	1234	398	170
FA7000			1306	421	180
FA9000			1306	425	180

*) 空気量は、配合の設計上1.0%とした

**) NSの単位置量は、NS水溶液の濃度に換算して3mol/Lとなるようにした



図-7 80℃熱水浸せき条件

る。しかし、その一方で曲げ強度は、BFの引張強度に依存することも推察される。

3. GPペーストのpH測定(実験2)

3.1 測定概要

(1) 試料

表-6に、試料要因を示す。試料は、FAの比表面積と80℃の熱水浸せき期間が異なる12種類のGPペーストとした。

(2) GPペーストの作製

表-7に、GPペーストの配(調)合を示す。GPペーストの使用材料は、2.1(2)と同様とした。

GPペーストは、以下の手順で作製した。GPペーストが100mlとなるよう所定の材料を計量し、ビーカーに投入後、スプーンで5分間練り混ぜた。練混ぜ終了後、シリコン製の容器に詰めて密封し加温養生をした。なお加温養生条件は、2.2節で述べたようにパターンA(図-2参照)とした。加温養生終了後、GPペーストを脱型し、材齢14日まで20℃の封緘養生をした。

(3) 80℃熱水浸せき

図-7に、80℃熱水浸せき条件を示す。加温養生および20℃封緘養生後、曲げ強度がほぼ一定する材齢14日から80℃熱水浸せきを開始した。80℃熱水浸せき開始材齢と熱水浸せき条件は、既報^{5,6)}と同様としている。なお、80℃の熱水浸せきは恒温恒湿槽内で行い、熱水を満たしたコンテナボックス内にGPペーストを所定の期間熱水浸せきした。また熱水は、熱水浸せき期間20日まで交換することなく使用し、蒸発した分のみ補給した。

(4) 測定方法

所定の熱水浸せき期間を経たGPペーストを75μm未満に粉碎した後、固液比が1:1となるように純水を加えてビーカー内で1分間攪拌⁸⁾し、分解能が±0.01pHの突き刺

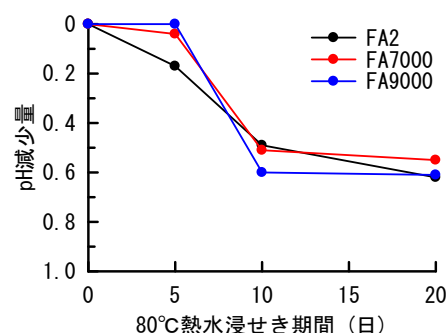


図-8 pH減少量と80℃熱水浸せき期間の関係

表-8 実験要因(実験3)

種別	比表面積 (cm ² /g)	80℃熱水浸せき期間 (日)
FA2	3470	0, 5, 10, 20
FA7000	7315	
FA9000	9080	

し形pH測定器を挿入してpHを測定した。

3.2 実験結果および考察

図-8に、pH減少量と80℃熱水浸せき期間の関係を示す。図から分かるように、熱水浸せき20日間で減少したpHは0.6程度であり、微粉碎の有無によるpH減少量の差はあまりみられない。一方、pHの減少傾向に着目してみると、FA2のpH減少量は熱水浸せき期間20日まで比較的直線的に増加しているが、FAを微粉碎したFA7000とFA9000のpH減少量は熱水浸せき期間0日から5日まであまり変動はなく、その後10日に至ると急激に大きくなりほぼ収束値を示している。FA7000とFA9000のpH減少量が熱水浸せき期間5日から急激に大きくなる要因は現時点では不明ではあるが、少なくともpHの減少傾向にはFAの比表面積による影響が考えられ、比表面積が大きいほど縮重合反応速度が速くなり比較的短い熱水浸せき期間でpHが減少すると推察される。

4. 80℃の熱水浸せき期間がBRGPの曲げ強度に及ぼす影響(実験3)

4.1 実験概要

(1) 実験要因

表-8に、実験要因を示す。実験要因は、FAの比表面積と材齢14日後に開始した80℃の熱水浸せき期間とした。

(2) 使用材料および配(調)合

BRGPの使用材料と配(調)合は、2.1(2)と同様とした。

(3) 練混ぜ

BRGPの練混ぜは、3.1(2)と同様とした。

(4) 80℃熱水浸せき

BRGPの80℃熱水浸せきは3.1(3)と同様とした。

(5) 曲げ強度試験

BRGPの曲げ強度試験は2.1(4)と同様とし、所定の期間80℃熱水浸せきを行った後、2日間の20℃封緘養生を経て

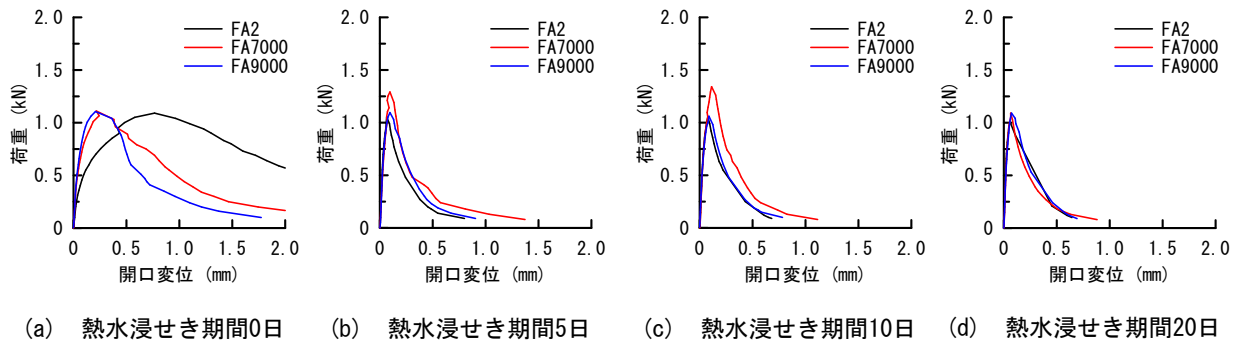


図-9 荷重－開口変位曲線(実験3)

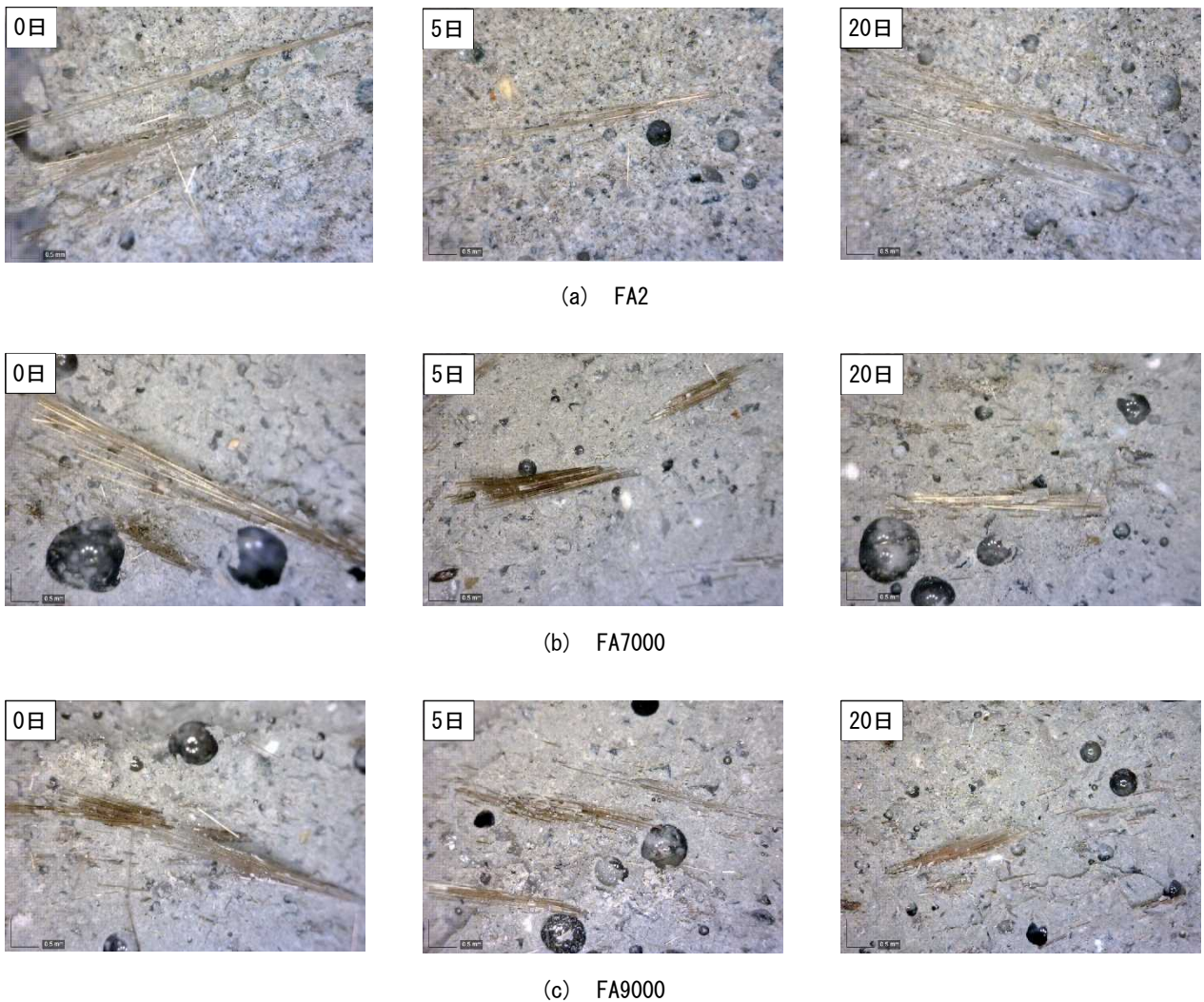


写真-1 曲げ供試体の破断面(マイクロスコープにより55倍で撮影：左から順に80℃の熱水浸せき期間0, 5, 20日)

行った。

4.2 実験結果および考察

図-9に荷重－開口変位曲線を、写真-1にマイクロスコープにより55倍で撮影した80℃熱水浸せき後における曲げ供試体の破断面を示す。

図-9から分かるように、いずれのBRGPも熱水浸せき期間5日で最大荷重以降の荷重－開口変位曲線の傾きは大きくなるがぜい性的な破壊状況はみられず、BFによる

じん性のある曲げ引張の補強効果がみられる。これは熱水浸せき期間20日であっても同様であり、写真-1に示した破断面にはBFの存在が確認できる。

一方、FA2の荷重－開口変位曲線に着目してみると、最大荷重前後の傾きは熱水浸せき期間0日では緩やかな傾向を示したが、熱水浸せき期間5日以降は大きくなりFA7000やFA9000と同様の傾向を示している。これは、写真-1に示したように破断面にはBFが存在することを踏

まえると、2.2節で述べたように、熱水浸せき期間0日ではマトリックスモルタルとBFの付着力に依存するBFの引き抜けが考えられる。また、図-8に示したpHの減少量から、80℃の熱水浸せき(熱水養生)により縮重合反応が促進され、pHの減少にともない強度は増進するので、マトリックスモルタルの付着力は大きくなった。したがって、熱水浸せき期間5日以降はBFの引き抜けは少なくFA7000やFA9000と同様の荷重-開口変位曲線を示したと考えられる。図-10に、曲げ強度と80℃熱水浸せき期間の関係を示す。図から分かるように、FAを微粉碎すると、いずれの熱水浸せき期間でも曲げ強度は大きくなる傾向にある。しかし、FA7000と比較するとFA9000は曲げ強度は小さく、ポテンシャル(熱水浸せき期間0日)の曲げ強度による影響がみられる。また、いずれのBRGPも熱水浸せき期間20日の曲げ強度は同程度であり、熱水浸せき期間中には著しい変動もみられない。2.2節や4.2節の考察も踏まえると、FAのみを活性フィラーとしたBRGPは、FAの微粉碎の有無に関わらず熱水浸せき期間20日を経てもBFによる曲げ引張の補強効果がみられ、曲げ強度の値はBFの引張強度に依存すると考えられる。したがって、活性フィラーをFAのみとすれば、GPにBFを適用できる可能性が示唆される。

5. まとめ

本実験から得た知見をまとめると以下ようになる。

- 1) 微粉碎によるFAの比表面積を7000cm²/g程度に留めれば、比表面積にともなって曲げ強度は大きくなる傾向にはあるがBFの引張強度にも依存すると推察される。
- 2) 比表面積が大きいほど縮重合反応速度が速くなり、比較的短い熱水浸せき期間でpHが減少する。
- 3) マトリックスモルタルの付着強度によっては、曲げ強度試験時にBFの引き抜けが多分にみられる。
- 4) 熱水浸せき期間20日を経てもBFには著しい劣化はみられず、いずれのBRGPにもBFによる曲げ引張の補強効果がみられる。したがって、活性フィラーをFAのみとすれば、GPにBFを適用できる可能性がある。

FAのガラス相量は石炭火力発電所によって異なり、その範囲は60～80%程度であることが知られている¹¹⁾。今後は、FAのガラス相量がGPペーストのpHやBRGPの曲げ強度およびBFの劣化に及ぼす影響について詳細に検討していきたいと考えている。

謝辞

本研究の実験に際し、渡辺 彦さん、山永竜生さん(いずれも岐阜工業高等専門学校学生)のご助力を得た。また、FAの微粉碎に際し、太平洋セメント株式会社と豊清工業株式会社のご助力を得た。ここに記して謝意を表する。

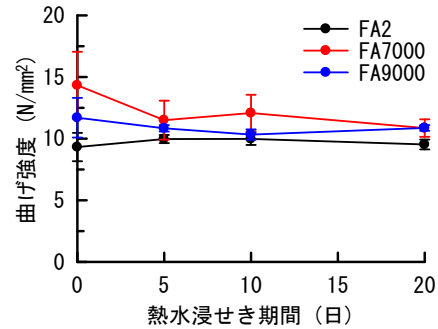


図-10 曲げ強度と80℃熱水浸せき期間の関係

参考文献

- 1) Joseph DAVIDOVITS : GEOPOLYMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS, Institute GEOPOLYMER, 2011
- 2) 笹田康平, 田中 徹, 仁平達也, 井戸康浩 : 高アルカリ環境を考慮したバサルト短繊維補強コンクリートの引張特性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.339-344, 2018.7
- 3) 秋浜繁幸, 末永龍夫, 中川裕章, 藤井 洋 : GRCセメントを使用したガラス繊維補強セメントの力学的特性と耐久性, 第8回コンクリート工学年次講演会論文集, pp.417-420, 1986
- 4) 内田郁夫, 黒木康貴 : 繊維補強コンクリート用セメント, 無機マテリアル, 1巻, 252号, pp.475-483, 1994
- 5) 長田知紘, 前川明弘, 古田ひかり, 犬飼利嗣 : 高炉スラグ微粉末の置換率と80℃の熱水浸せき期間がジオポリマーに混入したバサルト短繊維の劣化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.976-981, 2023
- 6) 長田知紘, 前川明弘, 犬飼利嗣, 井向日向 : 熱水浸せき条件がジオポリマーモルタルに混入したバサルト短繊維の劣化に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.1261-1266, 2024
- 7) 廣瀬 貴, 西村優作, 前川明弘, 犬飼利嗣 : 80℃の熱水浸せき期間がバサルト短繊維補強ジオポリマーモルタルの曲げ強度に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1120-1125, 2022
- 8) 佐藤隆恒, 上原元樹, 南 浩輔, 山崎淳司 : ジオポリマー硬化体の種々の配合, 作製法における生成物とpH等諸性質との関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.2325-2330, 2016
- 9) 日本電気硝子株式会社 : プレミックスGRC技術資料(基礎編), 2000.4
- 10) 日本電気硝子株式会社 : 自己充填型プレミックスGRC技術資料(基礎編), 2009.11
- 11) 建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会 : 報告書, 日本コンクリート工学会, 2017.9